

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 464**

51 Int. Cl.:

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01F 17/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2014** **PCT/KR2014/010069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015** **WO15060686**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014** **E 14851409 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** **EP 2903073**

54 Título: **Partículas de electrolito sólido, método para preparar las mismas, y batería secundaria de litio que contiene las mismas**

30 Prioridad:

24.10.2013 KR 20130127388

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2019

73 Titular/es:

LG CHEM, LTD. (50.0%)
128, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR y
UNIVERSITY-INDUSTRY COOPERATION GROUP
OF KYUNG HEE UNIVERSITY (50.0%)

72 Inventor/es:

LEE, SU HEE;
BYUN, WON BAE;
IM, SANG HYUK y
PARK, CHEOL HEE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 699 464 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Partículas de electrolito sólido, método para preparar las mismas, y batería secundaria de litio que contiene las mismas

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a partículas sólidas de electrolito, a un método de preparación de las mismas, y a una batería secundaria de litio que comprende las mismas, y más particularmente, a partículas sólidas de electrolito que tienen un diámetro de partícula promedio pequeño, uniforme y una fórmula química de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$), y un método de preparación de las mismas.

Antecedentes de la técnica

- 10 El área de aplicación de las baterías secundarias recargables y descargables se está expandiendo cada vez más a los vehículos eléctricos, así como a los dispositivos portátiles como teléfonos móviles, ordenadores portátiles y videocámaras. En consecuencia, las baterías secundarias se han desarrollado activamente. Además, durante el desarrollo de las baterías secundarias, se han llevado a cabo la investigación y el desarrollo del diseño de baterías para mejorar la densidad de la capacidad y la energía específica.

- 15 En general, se sabe que la seguridad de la batería mejora en el orden de un electrolito líquido, un electrolito de polímero en gel y un electrolito de polímero sólido, pero el rendimiento de la batería disminuye en el mismo orden.

- 20 Un electrolito en estado líquido, en particular, un electrolito líquido orgánico conductor de iones, en donde se disuelve una sal en un disolvente orgánico no acuoso, se ha utilizado principalmente como electrolito para un dispositivo electroquímico, como una batería típica que utiliza una reacción electroquímica y un condensador eléctrico de doble capa. Sin embargo, cuando se usa el electrolito en estado líquido, el material del electrodo puede degradarse y es probable que el solvente orgánico se volatilice. Además, puede haber limitaciones en la seguridad, como la combustión debido a la temperatura ambiente y al aumento de temperatura de la propia batería.

- 25 En particular, dado que un electrolito usado en una batería secundaria de litio se encuentra en estado líquido y puede tener riesgo de inflamabilidad en un ambiente de alta temperatura, esto puede imponer una carga significativa sobre las aplicaciones de vehículos eléctricos. Dado que las limitaciones anteriores pueden abordarse cuando el electrolito de litio en estado líquido se reemplaza por un electrolito en estado sólido, se han investigado y desarrollado diversos electrolitos sólidos convencionales.

Entre ellos, un óxido de estructura de perovskita que tiene una fórmula química de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.66}\text{TiO}_3$ (LLTO) es un material que tiene una alta estabilidad química y durabilidad, así como una excelente conductividad del ion litio.

- 30 Típicamente, para sintetizar LLTO, el precursor de litio, el precursor de lantano y los polvos precursores de titanio se mezclan y se tratan térmicamente a una temperatura alta de 1200°C o más durante un largo período de tiempo, y luego se prepara un electrolito sólido LLTO a través de proceso de molienda. Sin embargo, en este caso, el proceso de tratamiento térmico a alta temperatura y prolongado puede no ser económico en términos de coste. Además, dado que se prepara el electrolito sólido LLTO que tiene un diámetro de partícula que varía de unos pocos cientos de nm a unos pocos μm , el área de contacto entre las partículas de electrolito y las partículas de electrodo no solo está limitada, sino que puede haber limitaciones para reducir el espesor de una capa de electrolito.

- 35 Además, con el fin de disminuir el diámetro de partícula del electrolito sólido LLTO que tiene un diámetro de partícula de unos pocos μm , se ha realizado un método de molienda del electrolito. En este caso, el diámetro de la partícula puede disminuir por la molienda, pero existe una limitación para obtener una distribución uniforme del diámetro de la partícula. Chem. Mater., 2004, Volumen 16, No. 14, 2719-2724 describe una síntesis de polvos finos de LLTO mezclando, por ejemplo, solución de peroxo La_2O_3 , Li_2CO_3 y Ti y luego calentando dicha solución. Solid State Ionics 179 (2008) 2255-2259 describe la preparación de polvo LLTO mediante un método de coprecipitación utilizando nitrato de litio, nitrato de lantano y titanato de tetrabutilo como reactivos iniciales. Electrochimica Acta 56 (2011) 3406-3414 describe polvo de LLTO con diferentes contenidos de litio preparados mediante una ruta simple de sol-gel y luego calcinación de un precursor respectivo.

- 45 El documento JP2006/260887A describe un electrodo de batería secundaria de litio compuesto por un electrolito sólido poroso y un material activo de batería cargado en los poros del electrolito sólido poroso.

Divulgación de la invención

Problema técnico

- 50 Un aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar partículas sólidas de electrolito que pueden preparar fácilmente partículas sólidas de electrolito que tienen un diámetro medio de partícula (D_{50}) de 100 nm o menos a baja temperatura durante un corto período de tiempo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona partículas sólidas de electrolito que pueden aumentar un área de contacto con un material activo debido a un aumento en el área de superficie específica al tener un diámetro de

partícula promedio pequeño y una distribución de diámetro de partícula uniforme cuando se usan en una batería secundaria de litio y pueden así facilitar el movimiento de iones de litio en una interfaz entre un electrolito y un electrodo.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una batería secundaria de litio que incluye las partículas sólidas de electrolito.

5 Solución técnica

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar partículas sólidas de electrolito de Fórmula química 1 que incluyen: preparar una solución precursora mezclando un precursor de titanio, un precursor de lantano y un precursor de litio en un disolvente acuoso u orgánico; y tratar con calor la solución precursora:

10 <Fórmula Química 1> $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$),

en donde el precursor de titanio comprende partículas de óxido de titanio que tienen un diámetro de partícula promedio de 0.5 nm a 10 nm.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporcionan partículas sólidas de electrolito de Fórmula Química 1 que tienen un diámetro de partícula promedio (D50) de 20 nm a 100 nm:

15 <Fórmula Química 1> $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$)

en donde una relación de una cantidad de partículas de electrolito sólido que tienen un diámetro de partícula promedio que satisface $20 \text{ nm} \leq D_{50} \leq 40 \text{ nm}$ con respecto a un peso total de las partículas de electrolito sólido está en un intervalo de 40% en peso a 80% en peso.

20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una batería secundaria de litio que incluye: un cátodo que contiene una capa de material activo de cátodo; un ánodo que contiene una capa de material activo de ánodo; y una capa de electrolito sólido dispuesta entre el cátodo y el ánodo, en donde la capa de electrolito sólido incluye las partículas de electrolito sólido de la Fórmula Química 1.

Efectos ventajosos

25 De acuerdo con un método de preparación de acuerdo con una realización de la presente invención, dado que se usa un precursor de titanio que incluye partículas de óxido de titanio que tienen un diámetro de 10 nm o menos, las partículas sólidas de electrolito pueden prepararse fácilmente a baja temperatura durante un corto período de tiempo.

30 Además, dado que las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con una realización de la presente invención pueden tener un diámetro de partícula promedio de 100 nm o menos y una distribución de diámetro de partícula uniforme, un área de contacto con un material activo puede incrementarse fácilmente durante el procesamiento cuando se usa en una batería secundaria de litio, y estas pueden ser condiciones favorables para la carga y descarga al aumentar los caminos de movimiento de los iones de litio. Por lo tanto, las características de rendimiento de la batería secundaria de litio pueden mejorarse aún más.

Breve descripción de los dibujos

35 Los siguientes dibujos adjuntos a la especificación ilustran ejemplos preferidos de la presente invención, por ejemplo, y sirven para permitir que los conceptos técnicos de la presente invención se entiendan mejor junto con la descripción detallada de la invención que se presenta a continuación, y por lo tanto la presente invención no debe interpretarse solamente con los asuntos en tales dibujos.

La FIGURA 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de partículas sólidas de electrolito preparadas en el Ejemplo 1;

40 La FIGURA 2 es una imagen SEM de partículas de electrolito sólidas preparadas en el Ejemplo Comparativo 1; y

La FIGURA 3 es un gráfico que ilustra los resultados del análisis de difracción de rayos X (XRD) de partículas sólidas de electrolito preparadas en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo Comparativo 1.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

45 De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle para permitir una comprensión más clara de la presente invención.

50 Se entenderá que las palabras o los términos utilizados en la especificación y las reivindicaciones no se interpretarán como el significado definido en los diccionarios de uso común. Se entenderá además que las palabras o términos deben interpretarse con un significado que es coherente con su significado en el contexto del arte relevante y la idea técnica de la invención, con base en el principio de que un inventor puede definir adecuadamente el significado de las palabras o términos para explicar mejor la invención.

Un método para preparar partículas sólidas de electrolito de la siguiente Fórmula química 1 (LLTO) de acuerdo con una realización de la presente invención puede incluir la preparación de una solución precursora mezclando un precursor de titanio, un precursor de lantano y un precursor de litio en un disolvente acuoso u orgánico; y tratar con calor la solución precursora:

5 <Fórmula química 1> $\text{Li}_3\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0.16$).

El precursor de titanio incluye partículas de óxido de titanio que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0.5 nm a 10 nm, preferiblemente, 0.5 nm a 5 nm, más preferiblemente, 0.5 nm a 3 nm.

10 De acuerdo con el método de preparación de partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención, dado que se usa el precursor de titanio que incluye partículas de óxido de titanio que tienen el diámetro de partícula promedio anterior, las partículas de electrolito sólido pueden prepararse fácilmente a baja temperatura durante un corto período de tiempo. Además, dado que se usa el precursor de titanio que incluye partículas de óxido de titanio que tienen el diámetro de partícula promedio superior, se pueden obtener partículas de electrolito sólidas de Fórmula Química 1 que tienen un diámetro de partícula promedio de 100 nm o menos y una distribución uniforme del diámetro de partícula.

15 Específicamente, el método para preparar partículas sólidas de electrolito de Fórmula Química 1 de acuerdo con la realización de la presente invención puede incluir la preparación de una solución precursora mezclando un precursor de titanio, un precursor de lantano y un precursor de litio en un solvente acuoso u orgánico (etapa (i)).

20 Se puede usar polvo de óxido de titanio que incluye partículas de óxido de titanio que tienen un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 0.5 nm a 10 nm o se puede usar una solución coloidal de óxido de titanio como el precursor de titanio utilizable de acuerdo con una realización de la presente invención.

La solución coloidal de óxido de titanio se puede preparar mediante un método usado típicamente en la técnica o se puede usar una solución coloidal de óxido de titanio comercializada, pero la presente invención no se limita a esto.

25 En el caso de que se use la solución coloidal de óxido de titanio, se añaden secuencialmente alcóxido de titanio y un estabilizador, por ejemplo, al alcohol para que se disuelvan y reaccionen. Luego, se le añaden agua destilada y una solución básica, y se puede obtener una solución coloidal de óxido de titanio mediante la reacción de neutralización de la solución mixta.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el precursor de titanio puede usarse en una cantidad de 30% en peso a 50% en peso con base en un peso total de la solución precursora.

30 Además, el precursor de lantano utilizable de acuerdo con una realización de la presente invención puede incluir cualquiera seleccionado del grupo que consiste en alcóxidos, cloruros, óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, nitratos, carbonatos, acetatos y oxalatos que incluyen lantano o una mezcla de dos o más de los mismos. Específicamente, el precursor de lantano puede incluir cualquiera seleccionado del grupo que consiste en nitrato hexahidrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), carbonato de lantano ($\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$), y óxido de lantano (La_2O_3), o una mezcla de dos o más de los mismos.

35 El precursor de lantano se puede usar en una cantidad de 40% en peso a 80% en peso con base en el peso total de la mezcla precursora.

Además, el precursor de litio utilizable de acuerdo con una realización de la presente invención puede incluir uno seleccionado del grupo que consiste en cloruro de litio (LiCl), carbonato de litio (Li_2CO_3), hidróxido de litio (LiOH), fosfato de litio (Li_3PO_4), y nitrato de litio (LiNO_3), o una mezcla de dos o más de los mismos.

40 El precursor de litio se puede usar en una cantidad de 5% en peso a 10% en peso con base en el peso total de la mezcla precursora.

El disolvente orgánico puede incluir cetonas tales como acetona o metiletilcetona; éteres tales como tetrahidrofurano; alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol o butanol; ésteres tales como acetato de etilo; o hidrocarburos halogenados tales como diclorometano y clorobenceno.

45 La mezcla del precursor de titanio, el precursor de lantano y el precursor de litio en un disolvente acuoso u orgánico puede usar molienda mecánica para mezclar uniformemente y preparar partículas sólidas de electrolito que tengan una distribución uniforme del diámetro de partícula. La molienda mecánica, por ejemplo, se puede realizar utilizando un laminador, un molino de bolas o un molino de chorro. La mezcla se puede realizar durante 1 hora a 8 horas, por ejemplo, 1 hora a 6 horas.

50 Además, el método para preparar partículas sólidas de electrolito de Fórmula Química 1 de acuerdo con la realización de la presente invención puede incluir el tratamiento térmico de la solución precursora (etapa (ii)).

El tratamiento térmico, por ejemplo, puede realizarse utilizando un horno eléctrico en un rango de temperatura de 700 °C a 1000°C y manteniéndolo durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 60 minutos, específicamente, 1 minuto a 30 minutos, por ejemplo, 1 minuto a 10 minutos.

5 El diámetro de partícula promedio de las partículas de electrolito sólido de la presente invención se puede controlar de acuerdo con la temperatura del tratamiento con calor y el tiempo de retención.

En el caso de que la temperatura del tratamiento con calor sea inferior a 700°C, la preparación de las partículas sólidas de electrolito de la Fórmula química 1 en sí puede ser difícil. En el caso de que la temperatura del tratamiento con calor sea superior a 1000°C, el diámetro de las partículas sólidas de electrolito puede aumentar y, como resultado, la conductividad iónica y las características de rendimiento de la batería secundaria pueden degradarse.

10 Además, según una realización de la presente invención, en el horno eléctrico, una velocidad de calentamiento hasta el rango de temperatura anterior, por ejemplo, puede estar en un rango de 30°C/min a 100°C/min, y es deseable para realizar un enfriamiento rápido después de mantener durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos a una temperatura de 700°C a 1000°C.

15 Típicamente, para preparar las partículas sólidas de electrolito de la Fórmula Química 1, se realizó un tratamiento térmico a una temperatura alta de 1200°C o más durante un largo período de tiempo para obtener partículas sólidas de electrolito que tienen un diámetro de partícula promedio que varía de unos pocos cientos de nm a unas pocas decenas de μm . Con el fin de obtener partículas de electrolito sólidas que tengan un diámetro de partícula promedio de unas pocas decenas de nanómetros a partir de las partículas de electrolito sólidas anteriores que tienen un diámetro de partícula promedio grande, se muelen y se usan las partículas de electrolito sólido que tienen un diámetro de partícula promedio grande. El diámetro de partícula promedio puede disminuir por el proceso de molienda, pero existe una limitación para obtener una distribución de diámetro de partícula uniforme que tenga un diámetro de partícula promedio de menos de 100 nm.

25 Sin embargo, de acuerdo con el método de preparación de partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención, dado que se usa un precursor de titanio que incluye partículas de óxido de titanio que tienen un diámetro promedio de partícula de 10 nm o menos y se realiza un tratamiento térmico a baja temperatura, se pueden obtener partículas sólidas de electrolito que tienen un diámetro promedio de partícula (D_{50}) de 20 nm a 100 nm y una distribución uniforme del diámetro de partícula.

30 Esto es, las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención pueden tener una estructura de perovskita de Fórmula Química 1 que tiene un diámetro de partícula promedio (D_{50}) de 20 nm a 100 nm, por ejemplo, 20 nm a 50 nm.

35 En el caso de que el diámetro promedio de partícula sea menor a 20 nm, un proceso de preparación de partículas sólidas de electrolito que tengan un diámetro menor que el diámetro de partícula promedio anterior puede ser difícil. En el caso de que el diámetro promedio de partícula sea mayor que 100 nm, dado que un aumento en el área de contacto entre el electrodo y el electrolito debido al aumento en el área de superficie específica puede no ser suficiente, el movimiento de los iones de litio en la interfaz puede que no sea fácil.

40 En la presente invención, el diámetro de partícula promedio (D_{50}), por ejemplo, puede medirse utilizando un método de difracción de láser o una imagen por microscopio electrónico de barrido (SEM). El método de difracción de láser generalmente puede medir un diámetro de partícula que varía desde un nivel de submicrón hasta unos pocos mm, y puede obtener resultados altamente repetibles y de alta resolución. El diámetro medio de partícula (D_{50}) de las partículas sólidas de electrolito se puede definir como un diámetro de partícula al 50% en una distribución de diámetro de partícula acumulada.

45 Las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención pueden tener una distribución de tamaño de partícula muy uniforme, y por ejemplo, una relación de la cantidad de partículas de electrolito sólidas que tienen un diámetro de partícula promedio que satisfaga $20 \text{ nm} \leq D_{50} \leq 40 \text{ nm}$ con respecto al peso total de las partículas sólidas de electrolito, puede estar en un rango de 40% en peso a 60% en peso.

El diámetro medio de partícula de las partículas sólidas de electrolito de la Fórmula Química 1 de acuerdo con la realización de la presente invención puede controlarse de acuerdo con los tipos y tamaños de los precursores utilizados y el tiempo y la temperatura de reacción.

50 Las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención pueden tener una sola fase. Es decir, en un gráfico que ilustra los datos obtenidos por análisis de difracción de rayos X (XRD) de las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención, por ejemplo, una segunda fase, como $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ o Li_2TiO_3 , no está presente y se puede observar una sola fase de LLTO.

55 Específicamente, en el gráfico que ilustra los datos obtenidos por análisis de difracción de rayos X (XRD) de las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención, los picos principales de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ o Li_2TiO_3 pueden casi no observarse en los datos de XRD como en la FIGURA 3.

Las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención pueden incluir impurezas (segunda fase) en una cantidad de 2% en peso o menos con base en el peso total de las partículas sólidas de electrolito.

- 5 Una cantidad mixta de las impurezas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y Li_2TiO_3 puede ser de aproximadamente el 2% en peso o menos en función del peso total de las partículas sólidas de electrolito, y específicamente, una cantidad de cada uno de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y Li_2TiO_3 puede ser de aproximadamente 1% en peso o menos. Por ejemplo, la cantidad de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ puede ser 1% en peso o menos, y la cantidad de Li_2TiO_3 puede ser aproximadamente 1% en peso o menos, aproximadamente 0.5% en peso o menos, o aproximadamente 0% en peso.

- 10 Dado que las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención pueden incluir segundas fases, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y Li_2TiO_3 , respectivamente, en una cantidad de 1% en peso o menos, la pureza de LLTO es muy alta y la conductividad iónica puede mejorarse significativamente.

Las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con la realización de la presente invención pueden tener una conductividad iónica (S/cm) de 9.0×10^{-4} S/cm a 4.0×10^{-3} S/cm, específicamente, 1.0×10^{-3} S/cm a 4.0×10^{-3} S/cm, por ejemplo, 2.0×10^{-3} S/cm a 4.0×10^{-3} S/cm, cuando se mide a temperatura ambiente.

- 15 Además, la presente invención puede proporcionar una batería secundaria de litio que incluye un cátodo que contiene una capa de material activo del cátodo, un ánodo que contiene una capa de material activo del ánodo y una capa de electrolito sólido dispuesta entre el cátodo y el ánodo, en donde la capa de electrolito sólido incluye partículas sólidas de electrolito de Fórmula Química 1.

- 20 De acuerdo con una realización de la presente invención, un área superficial específica de las partículas sólidas de electrolito que constituyen la capa de electrolito sólido puede estar en un intervalo de 200 m²/g a 400 m²/g.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el área superficial específica de las partículas sólidas de electrolito puede medirse mediante un método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por ejemplo, el área de superficie específica puede medirse mediante un método BET de 6 puntos según un método de flujo de adsorción de gas nitrógeno usando un analizador de porosimetría (Belsorp-II mini de Bell Japan Inc.).

- 25 Dado que la batería secundaria de litio utiliza partículas sólidas de electrolito con una conductividad iónica mejorada, la batería secundaria de litio puede tener excelentes características de carga y descarga, como el aumento de la capacidad y la mejora de las características de vida útil, cuando las partículas sólidas de electrolito se utilizan como un electrolito sólido en la batería secundaria. En particular, dado que el diámetro promedio de las partículas es pequeño y la distribución del diámetro de las partículas es uniforme, el área de contacto con el material activo puede incrementarse fácilmente durante el procesamiento de la batería secundaria de litio. En consecuencia, estas pueden ser condiciones favorables para la carga y descarga al aumentar los caminos de movimiento de los iones.

- 30 La capa de electrolito sólido puede formarse mediante un método utilizado típicamente en la técnica. Por ejemplo, las partículas sólidas de electrolito se mezclan con un aglomerante y un solvente orgánico para preparar la mezcla en forma de una película gruesa mediante recubrimiento o serigrafado de la mezcla sobre un sustrato. Luego, se retira el sustrato para preparar una capa de electrolito sólido.

El espesor de la capa de electrolito sólido puede estar en un rango de 10 μm a 20 μm.

De acuerdo con una realización de la presente invención, dado que la capa de electrolito sólido incluye partículas de electrolito sólidas que tienen un diámetro de partícula promedio pequeño, puede obtenerse la capa de electrolito sólido en la que su espesor disminuye de un 30% a un 50% en comparación con la de una típica capa de electrolito sólido.

- 40 Un electrodo de la batería secundaria de litio de la presente invención se puede preparar mediante un método típico conocido en la técnica. Por ejemplo, un aglomerante, un agente conductor y un dispersante, si es necesario, así como un disolvente se mezclan con un material de electrodo activo y se agita para preparar una suspensión, y luego se recubre un colector de corriente de metal con la suspensión y se presiona. Después, el electrodo puede prepararse secando el colector de corriente de metal.

- 45 Se puede usar un material activo de cátodo o un material activo de ánodo como material activo de electrodo.

El material activo del cátodo, por ejemplo, puede incluir cualquiera seleccionado del grupo que consiste en LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, and $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 , y LiFePO_4 , o una mezcla de dos o más de los mismos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos. Además, se pueden incluir sulfuro, seleniuro y haluro además de los óxidos anteriores.

- 50

Un material de carbono, metal litio, silicio o estaño, que puede intercalar y desintercalar iones de litio, se puede usar típicamente como material activo de ánodo. Por ejemplo, se puede usar el material de carbono y se pueden usar tanto el carbono de baja cristalinidad como el de carbono de alta cristalinidad, como material de carbono. Ejemplos típicos del carbono cristalino bajo pueden ser carbono blando y carbono duro, y ejemplos típicos del carbono de alta

cristalinidad pueden ser grafito natural, grafito Kish, carbono pirolítico, fibras de carbono basadas en alquitrán de mesofase, microperlas de mesocarbono, alquitranes de mesofase y carbón sinterizado a alta temperatura, como coques derivados del petróleo o del alquitrán de hulla.

- 5 Se prepara una suspensión espesa mezclando y agitando el material activo de cátodo o ánodo, un aglomerante, un disolvente y un agente conductor y un dispersante que puede usarse típicamente si es necesario. Luego, el cátodo o el ánodo puede prepararse recubriendo un colector de corriente con la suspensión y presionando el colector de corriente recubierto.

La forma de la batería secundaria de litio de la presente invención no está particularmente limitada, y por ejemplo, se puede usar un tipo cilíndrico que usa un bote, un tipo prismático, un tipo de bolsa o un tipo de moneda.

- 10 La batería secundaria de litio de acuerdo con la presente invención no solo se puede usar en una celda de batería que se usa como fuente de alimentación de un dispositivo pequeño, sino que también se puede usar como celda de unidad en un módulo de batería de tamaño mediano y grande que incluye una pluralidad de celdas de batería. Ejemplos preferidos del dispositivo de tamaño mediano y grande pueden ser un vehículo eléctrico, un vehículo eléctrico híbrido, un vehículo eléctrico híbrido enchufable o un sistema de almacenamiento de energía, pero el dispositivo de tamaño mediano y grande no está limitado a los mismos.

- 15 A continuación, la presente invención se describirá en detalle, de acuerdo con ejemplos específicos. Sin embargo, la invención puede realizarse de muchas formas diferentes y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento. Más bien, estas formas de realización de ejemplo se proporcionan para que esta descripción sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la presente invención a los expertos en la materia.

Ejemplos

De aquí en adelante, la presente invención se describirá con más detalle, de acuerdo con ejemplos y ejemplos experimentales. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos.

<Preparación de Partículas de Electrolito Sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ >

25 Ejemplo 1

- 30 Se añadieron a 200 ml de etanol 87.14 ml de una solución coloidal acuosa de TiO_2 que incluye TiO_2 que tenía un diámetro de partícula promedio de aproximadamente 3 nm en una concentración de contenido sólido de aproximadamente 50 mg/ml, 4.997 g de La_2O_3 y 0.665 g de Li_2CO_3 . Luego, para mezclarlos lo más uniformemente posible, los materiales anteriores se mezclaron utilizando un molino de bolas durante 6 horas para preparar una solución precursora. La solución precursora se secó a 100°C para eliminar por completo un líquido de la misma y luego se puso en un crisol de aluminio para introducir en un horno eléctrico. La temperatura se aumentó a 850°C a una velocidad de calentamiento de 50°C/min y luego se mantuvo durante 10 minutos (tiempo de reacción) mientras la temperatura se mantuvo a 850°C. Posteriormente, la temperatura se redujo rápidamente hasta temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 50°C/min para obtener partículas de electrolito sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$.

35 Ejemplo 2

Se obtuvieron partículas de electrolito sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el tiempo de reacción fue de 30 minutos en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

- 40 Se obtuvieron partículas sólidas de electrolito de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó LiOH en lugar de Li_2CO_3 en el Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvieron partículas sólidas de electrolito de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una solución coloidal de TiO_2 acuosa que incluía TiO_2 con un diámetro de partícula promedio de 15 nm.

Ejemplo Comparativo 2

- 45 Se obtuvieron partículas sólidas de electrolito de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución coloidal de TiO_2 acuosa que incluía TiO_2 con un diámetro de partícula promedio de 100 nm.

Los diámetros de partícula promedio y las distribuciones de diámetro de partícula de partículas sólidas de electrolito preparadas en el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se presentan en la Tabla 1 a continuación.

[Tabla 1]

	Diámetro de partícula promedio (D_{50}) de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$	Cantidad (% en peso) que satisface $20 \text{ nm} \leq D_{50} \leq 40 \text{ nm}$
Ejemplo 1	30 nm	60
Ejemplo Comparativo 1	150 nm	10
Ejemplo Comparativo 2	2 μm	3

<Preparación de la Capa de Electrolito Sólido>

Ejemplo 4

- 5 Las partículas de electrolito sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ obtenidas en el Ejemplo 1 y una solución aglomerante, en la que se disolvió etilcelulosa en butilcarbitol, se mezclaron con terpineol, y luego la mezcla se imprimió sobre un sustrato de vidrio con depósito de óxido de indio y estaño (ITO). Después de que el sustrato de vidrio impreso se secó suficientemente a 220°C, el aglomerante se eliminó térmicamente a 450°C para obtener una capa de electrolito sólido.

Ejemplos 5 y 6

- 10 Se obtuvieron capas de electrolito sólido de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que se utilizaron respectivamente las partículas de electrolito sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ obtenidas en los Ejemplos 2 y 3.

Ejemplos Comparativos 3 y 4

Se obtuvieron capas de electrolito sólido de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que se utilizaron respectivamente las partículas de electrolito sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ obtenidas en los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

15 Ejemplo Experimental 1: Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes SEM a partir de las partículas de electrolito sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ obtenidas en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo Comparativo 1, y los resultados de las mismas se presentan en las FIGURAS 1 y 2, respectivamente.

- 20 Haciendo referencia a la FIGURA 1, se puede confirmar que el diámetro promedio de partícula de las partículas sólidas de electrolito de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ preparadas en el Ejemplo 1 fue de 100 nm o menos y el diámetro de las partículas fue muy uniforme.

En contraste, haciendo referencia a la FIGURA 2, un diámetro promedio de partícula de las partículas sólidas de electrolito de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ preparadas en el Ejemplo Comparativo 1 fue mayor que 1 μm , y se puede confirmar visualmente que la variación en el diámetro de cada partícula fue relativamente mayor que la del Ejemplo 1.

- 25 Así, como se ilustra en las FIGURAS 1 y 2, ya que las partículas sólidas de electrolito se pueden sintetizar incluso a una temperatura baja de 1000°C o menos usando un precursor de titanio que incluye partículas de TiO_2 con un diámetro de partícula promedio de 3 nm y las partículas de electrolito sólido de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ obtenidas por el método anterior también tenían un diámetro de partícula promedio uniforme, se puede estimar que se puede obtener una capa de electrolito sólido uniforme.

- 30 También, la variación en el diámetro promedio de partícula de las partículas sólidas de electrolito de acuerdo con las condiciones de reacción se presenta en la Tabla 2 a continuación.

[Tabla 2]

Ejemplos	Precursor	Temperatura de tratamiento con calor (°C)	Tiempo de reacción (min)	Diámetro medio de partícula (nm)
Ejemplo 1	3 nm TiO_2 , La_2O_3 , Li_2CO_3	850	10	30

Ejemplos	Precursor	Temperatura de tratamiento con calor (°C)	Tiempo de reacción (min)	Diámetro medio de partícula (nm)
Ejemplo 2	3 nm TiO ₂ , La ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃	850	30	50
Ejemplo 3	3 nm TiO ₂ , La ₂ O ₃ , LiOH	850	10	40
Ejemplo Comparativo 1	15 nm TiO ₂ , La ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃	850	10	150
Ejemplo Comparativo 2	100 nm TiO ₂ , La ₂ O ₃ , Li ₂ CO ₃	850	10	2000

Como se ilustra en la Tabla 2, se puede entender que el diámetro promedio de partícula de las partículas sólidas de electrolito de Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ cambió de acuerdo con el tipo de precursor y el tiempo de reacción.

5 Específicamente, con respecto a las partículas sólidas de electrolito que usan aproximadamente 3 nm de TiO₂ como en los Ejemplos 1 a 3, los diámetros promedio de las partículas fueron de 50 nm o menos.

En contraste, con respecto a las partículas de electrolito sólido que usan aproximadamente 15 nm de TiO₂ como en el Ejemplo Comparativo 1, el diámetro promedio de partícula fue de 150 nm, y con respecto a las partículas de electrolito sólido del Ejemplo Comparativo 2 que usa aproximadamente 100 nm de TiO₂, el diámetro promedio de partícula fue de 2000 nm.

10 Además, haciendo referencia a los Ejemplos 1 y 3, se observó que había una diferencia en el diámetro promedio de partícula de las partículas sólidas de electrolito según el tipo de precursor de litio, esto es, el uso de Li₂CO₃ y LiOH. Esto es, con respecto al Ejemplo 1 que usa Li₂CO₃ como un precursor de litio, la diferencia en el diámetro de partícula promedio entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo 3 que usa LiOH fue de aproximadamente el 30%.

15 También, haciendo referencia a los Ejemplos 1 y 2, se observó que había una diferencia en el diámetro promedio de partícula de las partículas de electrolito sólido según el tiempo de reacción. Es decir, con respecto al Ejemplo 1 en donde el tiempo de reacción a 850°C fue de 10 minutos, la diferencia en el diámetro promedio de partícula entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, en donde el tiempo de reacción fue de 30 minutos, fue de aproximadamente el 60%.

20 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, se puede entender que el diámetro de partícula promedio de las partículas de electrolito sólido puede controlarse de acuerdo con el diámetro del precursor de titanio, el tipo de precursor de litio y el tiempo de reacción como se ilustra en la Tabla 2.

Ejemplo Experimental 2: Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)

El análisis por XRD se realizó en las partículas de electrolito sólido preparadas en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo comparativo 1 de acuerdo con la presente invención para identificar la cristalinidad. Los resultados de los mismos se presentan en la FIGURA 3.

- 25
- objetivo: monocromador de grafito Cu(línea K α)
 - ranura: ranura de divergencia = 0.5 grados, ranura de recepción = 9.55 mm, ranura de dispersión = 5.89 grados
 - rango de medición y ángulo de paso/tiempo de medición:
 - 10.0° < 2 θ < 90°, 0.024°/0.5 segundos, donde "2 θ " representa un ángulo de difracción.

30 Como se ilustra en la FIGURA 3, se puede entender que las partículas sólidas de electrolito del Ejemplo 1 solo exhibieron una fase cristalina de Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃, pero una segunda fase de La₂Ti₂O₇ y Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ estaban presentes en las partículas de electrolito sólido del Ejemplo Comparativo 1. Es decir, se puede sintetizar una sola fase de Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ a una temperatura baja de 1000°C o menos usando el precursor formado de TiO₂ que tiene un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 3 nm.

Ejemplo Experimental 3: Relación entre la Segunda Fase y la Conductividad Iónica

35 Los resultados del análisis de la cantidad de la segunda fase mediante análisis por XRD y los resultados de las mediciones de conductividad iónica de las partículas sólidas de electrolito preparadas en los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 de acuerdo con la presente invención se presentan en la Tabla 3 a continuación.

La medición de conductividad iónica en el Ejemplo Experimental 3 se realizó de la siguiente manera:

Los polvos de partículas de electrolito sólido de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se colocaron en un molde de acero inoxidable y se prensaron para preparar gránulos, y los gránulos se trataron térmicamente a aproximadamente 1250°C durante 12 horas usando un horno eléctrico para fabricar cuerpos sinterizados. El diámetro de los cuerpos sinterizados fabricados fue de 16 mm, y cada celda se completó depositando oro (Au) en la parte superior y la parte inferior del electrolito sólido hasta un espesor de 100 nm utilizando una máscara dura a 100 W en un ambiente de argón (Ar). La conductividad iónica a 25° C se midió a partir de las respuestas que se obtuvieron al aplicar corriente alterna a cada celda colocada entre dos electrodos de bloqueo utilizando un analizador de impedancia (IM6, Zahner).

[Tabla 3]

Ejemplos	LLTO	Impurezas (segunda fase)		Conductividad iónica (S/cm)
	$\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	Li_2TiO_3	
Ejemplo 1	98.5 % en peso	1 % en peso	0.5 % en peso	3.2×10^{-3}
Ejemplo 2	99 % en peso	1 % en peso	0 % en peso	2.3×10^{-3}
Ejemplo 3	98 % en peso	1 % en peso	1 % en peso	2.9×10^{-3}
Ejemplo Comparativo 1	87 % en peso	12 % en peso	1 % en peso	1.2×10^{-4}
Ejemplo Comparativo 2	82 % en peso	17 % en peso	1 % en peso	4.3×10^{-4}

Como se ilustra en la Tabla 3, se puede entender que la cantidad de LLTO preparado en los Ejemplos 1 a 3 que se prepararon utilizando un precursor de titanio que tiene un diámetro de partícula promedio de 10 nm o menos de acuerdo con la realización de la presente invención fue de 98 % en peso o más con base en el peso total de las partículas sólidas de electrolito, y la cantidad de cada una de las impurezas $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y Li_2TiO_3 (segundas fases) fue de 1% en peso o menos.

En contraste, con respecto a los Ejemplos Comparativos 1 y 2 que se prepararon respectivamente usando precursores de titanio que tienen un diámetro de partícula promedio grande, se puede entender que la cantidad de cada una de las impurezas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y Li_2TiO_3 (segundas fases) aumentó 10 veces o más en comparación con la de los ejemplos 1 a 3. Además, en el caso de que se generara una gran cantidad de impurezas (segundas fases) para reducir la pureza de LLTO como en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se puede entender que la conductividad iónica del electrolito sólido se redujo.

Específicamente, con respecto a las partículas sólidas de electrolito que incluyen 98% en peso o más de LLTO como en los Ejemplos 1 a 3, la conductividad iónica fue de 2.3×10^{-3} o más. En contraste, en el caso de que la pureza de LLTO fuera baja debido a la generación de una gran cantidad de impurezas (segundas fases) como en los ejemplos comparativos 1 y 2, la conductividad iónica fue de 1.2×10^{-4} o más.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar partículas sólidas de electrolito de Fórmula Química 1, comprendiendo el método:

preparar una solución de precursor mezclando un precursor de titanio, un precursor de lantano y un precursor de litio en un disolvente acuoso u orgánico; y

5 tratar con calor la solución precursora:



en donde el precursor de titanio comprende partículas de óxido de titanio que tienen un diámetro de partícula promedio de 0.5 nm a 10 nm.

10 2. El método de la reivindicación 1, en donde el diámetro medio de partícula de las partículas de óxido de titanio está en un intervalo de 0.5 nm a 5 nm.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el precursor de titanio es polvo de óxido de titanio o una solución coloidal de óxido de titanio.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el tratamiento térmico se realiza en un intervalo de temperatura de 700 °C a 1000°C.

15 5. El método de la reivindicación 4, en donde el tratamiento térmico se realiza durante 1 minuto hasta 60 minutos.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla se realiza durante 1 hora hasta 8 horas.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el precursor de lantano comprende una cualquiera seleccionada del grupo que consiste en alcóxidos, cloruros, óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos, nitratos, carbonatos, acetatos y oxalatos que incluyen lantano, o una mezcla de dos o más de los mismos.

20 8. El método de la reivindicación 1, en donde el precursor de litio comprende uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en cloruro de litio (LiCl), carbonato de litio (Li₂CO₃), hidróxido de litio (LiOH), fosfato de litio (Li₃PO₄) y nitrato de litio (LiNO₃), o una mezcla de dos o más de los mismos.

9. Partículas sólidas de electrolito de Fórmula química 1 que tienen un diámetro promedio de partícula (D₅₀) de 20 nm a 100 nm:



en donde una relación de una cantidad de partículas de electrolito sólido que tienen un diámetro de partícula promedio que satisface $20 \text{ nm} \leq D_{50} \leq 40 \text{ nm}$ con respecto a un peso total de las partículas de electrolito sólido está en un intervalo de 40% en peso a 80% en peso.

30 10. Las partículas de electrolito sólido de la reivindicación 9, en donde el diámetro medio de partícula (D₅₀) de las partículas de electrolito sólido está en un intervalo de 20 nm a 50 nm.

11. Las partículas sólidas de electrolito de la reivindicación 9, en donde las partículas sólidas de electrolito de Fórmula Química 1 tienen una sola fase en un gráfico que ilustra los datos obtenidos por análisis por difracción de rayos X (DRX).

35 12. Las partículas sólidas de electrolito de la reivindicación 9, en donde las partículas sólidas de electrolito comprenden impurezas en una cantidad de 2% en peso o menos con base en el peso total de las partículas sólidas de electrolito.

13. Las partículas sólidas de electrolito de la reivindicación 9, en donde las impurezas comprenden La₂Ti₂O₇ o Li₂TiO₃, y una cantidad de cada uno de La₂Ti₂O₇ y el Li₂TiO₃ es 1% en peso o menos con base en el peso total de las partículas sólidas de electrolito.

40 14. Las partículas sólidas de electrolito de la reivindicación 9, en donde las partículas sólidas de electrolito tienen una conductividad iónica de $9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ a $4.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ a temperatura ambiente.

15. Una batería secundaria de litio que comprende:

un cátodo que contiene una capa de material activo de cátodo;

un ánodo que contiene una capa de material activo de ánodo; y

una capa de electrolito sólido dispuesta entre el cátodo y el ánodo,

45 en donde la capa de electrolito sólido comprende las partículas de electrolito sólido de la reivindicación 9.

16. La batería secundaria de litio de la reivindicación 15, en donde el espesor de la capa de electrolito sólido está en un intervalo de 10 μm a 20 μm .

17. La batería secundaria de litio de la reivindicación 15, en donde un área superficial específica de las partículas sólidas de electrolito que constituyen la capa de electrolito sólido está en un intervalo de 200 m^2/g to 400 m^2/g .

FIG. 1

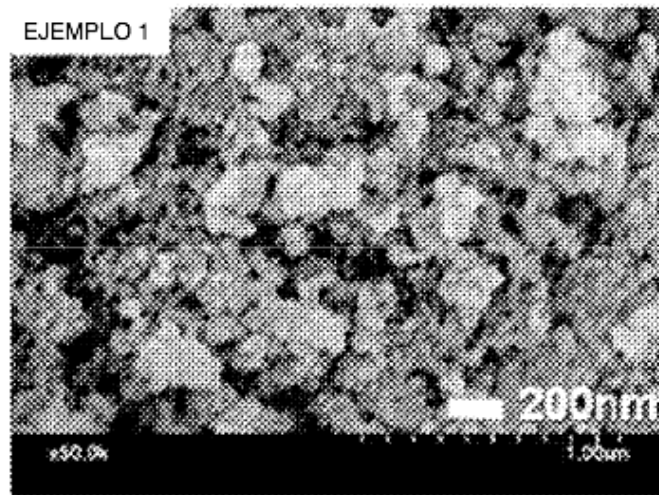


FIG. 2

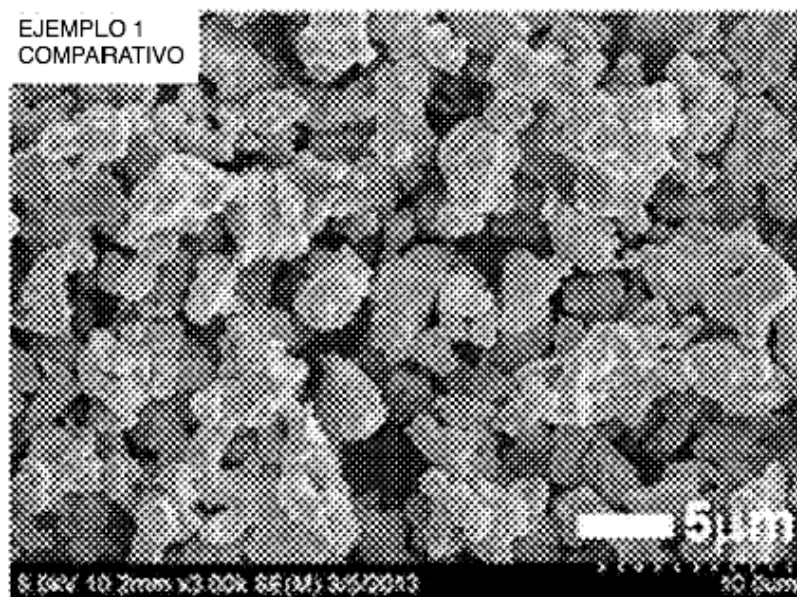


FIG. 3

